

И. Е. Анимитца, Н. А. Кочетова

Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

тел.: (343) 261-74-70

E-mail: irina.animitsa@urfu.ru

## Кристаллическая структура и дефектность перовскитоподобного протонного проводника $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$

Методом нейтронографии изучена кристаллическая структура сложного оксида  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  в безводной и гидратированной формах, установлены предпочтительные места локализации протонов. Изучен процесс гидратации при варьировании температуры и парциального давления паров воды. Установлено, что кристаллографическая неэквивалентность  $\text{OH}^-$ -групп в структуре обуславливает их различную термическую устойчивость. Предложен квазихимический подход, описывающий образование протонных дефектов в оксидах со структурным разупорядочением.

**Ключевые слова:** нейтронограмма; квазихимический подход; высокотемпературные протонные проводники (ВТПП).

© Анимитца И. Е., Кочетова Н. А., 2016

### Введение

Протонные проводники находят широкое применение в качестве компонентов электрохимических устройств, таких как газовые сенсоры, электролизеры, мембраны топливных элементов и др. [1–3]. Класс высокотемпературных протонных проводников (ВТПП) представлен сложнооксидными соединениями со структурой перовскита  $\text{ABO}_3$  или производной от нее. В ВТПП водород не является составной частью химической формулы, его появление в структуре сложного оксида обеспечивается равновесием с  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ -содержащей атмосферой и описывается как процесс диссоциативного растворения паров воды/

водорода [4]. Поскольку наличие вакансий кислорода является основным фактором, ответственным за появление протонных дефектов, то величина протонной проводимости определяется дефектностью сложного оксида.

В сложнооксидных соединениях со структурной разупорядоченностью кислородной подрешетки, в отличие от фаз с примесным разупорядочением, число вакансий в кислородной подрешетке может быть существенно выше, поэтому высокий кислородный дефицит способен обеспечить значимый уровень концентрации протонов (и, соответственно, протонной проводимости) [5]. Именно такие особен-

ности позволяют рассматривать эти соединения как отдельный класс протонных проводников и предполагают необходимость разработки новых способов их описания. В то же время сочетание таких свойств, как высокие концентрации протонов и высокая обратимость процессов гидратации, дает основание рассматривать этот класс протонных проводников как

перспективные матрицы для протонного транспорта.

В настоящей работе проведено детальное исследование кристаллической структуры протонного проводника  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  и установлены предпочтительные места локализации протонов, а также разработан квази-химический подход описания процессов образования протонных дефектов.

### Экспериментальная часть

Синтез образца номинального состава  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  проводился методом твердофазного синтеза из предварительно осушенных карбонатов и оксида ниобия при температурных выдержках 800–1000–1200–1300 °C по 24 ч. с промежуточными перетираниями. Гидратированные образцы были получены медленным охлаждением (1 °C/мин) с 1000 °C до 150–200 °C в атмосфере влажного воздуха ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$  атм). Количество поглощенной воды контролировалось методом термогравиметрии.

Нейтроннографические исследования проводили на исследовательском атомном реакторе ИВВ-2М (г. Заречный Свердловской обл.) при использовании дифрактометра Д-7А с двойным монохроматором. Первый монокристалл – пиролитический графит с отражающей плоскостью (002), второй – германий, плоскость отражения (511). Длина волны монохроматических нейтронов  $\lambda = 1,5255$  Å. Данные были получены при комнатной температуре в угловом интервале 9–130 °C с шагом 0,05 °C и угловым разрешением  $\Delta d/d = 0,02$  %. Уточнение кристаллической структуры проводилось методом полнопрофильного анализа по Рит-

вельду с использованием программного пакета FullProf [6].

Исследования морфологии поверхности образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6390LA. Для количественного определения элементного состава образцов был проведен энергодисперсионный микроанализ с помощью энергодисперсионной приставки JEOL JED 2300. Предел детектирования при обычных энергиях (5–20 кВ) составил ~0,5 ат.%, ошибка измерения концентрации  $\pm 2$  %. Управление, контроль работы и анализ полученных данных осуществляли с использованием программного пакета Analysis Station, JED series, Version 3.7.

Термогравиметрические исследования проводились в процессе нагрева в атмосфере сухого Ar на термоанализаторе TG STA 409 PC (Netzsch) в комплекте с блоком квадрупольного масс-спектрометра QMS 403C Aëlos. Съемку изотермических зависимостей массы от парциального давления паров воды осуществляли при стадийной смене влажности от  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \cdot 10^{-5}$  атм до  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$  атм. При каждом значении активности паров воды система выдерживалась до состояния равновесия в течение нескольких суток.

## Результаты и обсуждение

По результатам локального энергодисперсионного рентгеновского микроанализа установлено, что стехиометрия синтезированного образца сохранялась в пределах 1 ат. %, наблюдался незначительный разброс в значениях соотношений Ba:Ca:Nb, общий состав образца характеризовался незначительным недостатком Са. Исследование морфологии порошкового образца не выявило наличия примесных фаз, наблюдалось гомогенное распределение металлических компонентов.

Структура безводного образца  $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$  была исследована методом нейтронной дифракции. На рис. 1 представлены экспериментальный, рассчитанный и разностный профили нейтронограммы.

Установлено, что кристаллическая структура  $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$  описывается в структурном типе двойного перовскита  $A_2(BB')O_6$  и характеризуется кубической ячейкой с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$ , что хорошо соотносится с рентгенографическими исследованиями, проведенными ранее [7]. Для четырех формульных единиц  $A_2(BB')O_6$

характерно следующее распределение атомов по позициям: 8с-кристаллографические позиции заполняются катионами бария (А-подрешетка), катионы В-подрешетки (ниобий и кальций) заселяют две кристаллографически неэквивалентные позиции – 4а и 4b, кислород занимает позиции 24е. Основные результаты расчетов представлены в табл. 1. По данным о координатах атомов и параметрах элементарной ячейки были рассчитаны межатомные расстояния (табл. 2). Структура построена из

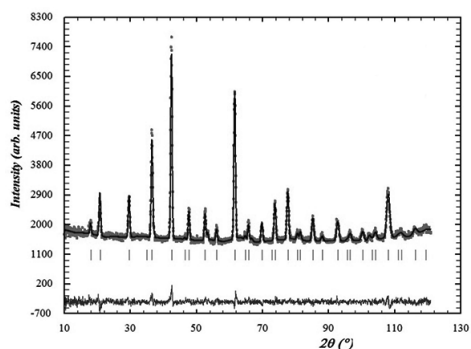


Рис. 1. Нейтронограмма образца состава  $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ , показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов для кубической фазы (штрихи)

Таблица 1

Координаты и изотропные тепловые параметры (В) атомов безводного образца  $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$

Атом	Позиция	Координаты атомов			Коэффициент заполнения	$B \times 100, \text{\AA}^2$
		$x$	$y$	$z$		
Nb	4a	0	0	0	1,00	0,5(1)
Ca	4b	0	0	0,5	0,935(2)	1,76(4)
Ba	8c	0,25	0,25	0,25	1,00	1,59(9)
O	24e	0,2347(5)	0	0	0,917(5)	2,54(8)

$R_{wp} = 5,14 \%$

$R_p = 6,06 \%$

$\chi^2 = 1,36$

$R(F^2) = 3,37$

Характеристики атомов:

Пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ , кубическая симметрия,  $Z = 4$ .

Параметры элементарной ячейки:  $a = b = c = 8,4428(3) \text{\AA}$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ;  $V = 601,80(3) \text{\AA}^3$ .

Рентгеновская плотность –  $5,47 \text{ г/см}^3$ .

связанных вершинами разноразмерных октаэдров  $\text{NbO}_6$  и  $\text{CaO}_6$ , образованных упорядоченно расположенными атомами ниобия и кальция, и является кислород-дефицитной, что подтверждается частичным заполнением позиций кислорода. Расположение вакансий кислорода является статистическим, так как преимущественных мест их локализации не выявлено.

На основе данных нейтронной дифракции было установлено, что при гидратации ниобата бария-кальция симметрия ячейки понижается до моноклинной и может быть описана в пространственной группе  $P2_1/n$ . Нейтронограмма представлена на рис. 2.

Следующим этапом работы было исследование структуры образца  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  в гидратированной форме. Степень гидратации была установлена по данным термогравиметрии, общий состав соответствовал формуле  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot 0,96\text{H}_2\text{O}$ .

В результате поглощения воды происходит заполнение кислородных вакансий атомами кислорода от молекул воды, соответственно, общее содержание кислорода в гидратированном образце увеличивается, что подтверждается соответствующими коэффициентами заполнения. При этом происходит искажение октаэдров, и позиции атомов кислорода становятся неэквивалентными. Данные по координатам атомов и межатомным расстояниям – в табл. 3, 4. Как видно, расстояния от атома ниобия до четырех экваториальных атомов кислорода равно 2,013 Å и 2,115 Å, а до аксиальных – 2,066 Å. В Ca-октаэдре эти расстояния немного больше, соответственно, до экваториальных

атомов кислорода – 2,226 Å и 2,125 Å, и до аксиальных – 2,254 Å.

Положение протонов описывается тремя возможными позициями Н1, Н2, Н3. Большая часть протонов (Н1 и Н2) локализуется на аксиальных атомах кислорода  $\text{O}_3$ , образуя  $\text{OH}^-$ -группы, в которых расстояния кислород-водород распределяются следующим образом: 1,125 Å, 1,219 Å (рис. 3). Протоны Н3 локализируются на экваториальных атомах кислорода, смещаясь немного выше и ниже экваториальной плоскости и образуя  $\text{OH}^-$ -группы с достаточно большими длинами связи 1,37 Å (связь  $\text{O}_2-\text{H}_3$ ). Позиции Н2 имеют небольшое заполнение, основная часть протонов распределяется по позициям Н1 и Н3,

Таблица 2  
Межатомные расстояния (Å)  
в координационных полиэдрах  
в безводном образце  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$

Межатомные расстояния	$\text{BaO}_{12}$	$\text{CaO}_6$	$\text{NbO}_6$
M–O	2,987	2,222	1,999
O–O		3,142	2,827

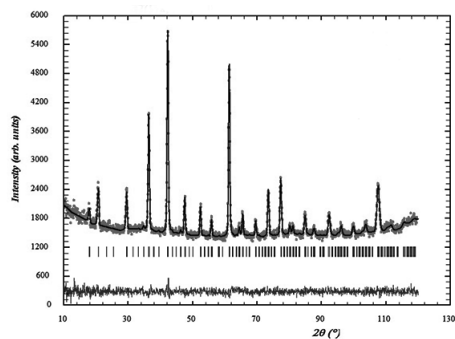


Рис. 2. Нейтронограмма образца  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot 0,96\text{H}_2\text{O}$ ; показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов для моноклинной фазы (штрихи)

Таблица 3

Координаты и изотропные тепловые параметры (В) атомов в  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot 0,96\text{H}_2\text{O}$  по данным нейтронной дифракции

Атом	Позиция	Координаты атома			Заполнение (абс. ед.)	$B \times 100, \text{\AA}^2$
		x	y	z		
Ba	4e	-0,01312	-0,00354	0,7422	4,00	1,893(2)
Nb	2d	0,50000	0,00000	0,00000	2,00	0,889(1)
Ca	2c	0,50000	0,00000	0,50000	1,815(7)	0,989(4)
O1	4e	0,24055	0,26523	0,49187	4,000(0)	2,705(3)
O2	4e	0,24067	-0,24146	0,49764	4,000(0)	3,069(8)
O3	4e	-0,02101	0,47958	0,73512	3,616(0)	1,13(11)
H1	4e	0,10214	0,47503	0,63517	0,764	1,13(11)
H2	4e	0,27941	0,15590	0,20102	0,366	1,13(11)
H3	4e	0,07867	0,19818	0,09212	0,727	1,13(11)

$R_{\text{wp}}=3,16\%$   $R_p=4,80\%$   $R_f=5,39\%$   $\chi^2=1,36$

Характеристики атомов:

Пространственная группа  $P2_1/n$ , моноклинная симметрия.

Параметры элементарной ячейки:  $a = 5,9864(3) \text{\AA}$ ;  $a = g = 90$ ;  $b = 5,9964(0) \text{\AA}$ ;

$b = 89,838(15)^\circ$ ;  $c = 8,4958(2) \text{\AA}$ ;  $V = 304,97(3) \text{\AA}^3$ .

Рентгеновская плотность –  $5,42 \text{ г/см}^3$ .

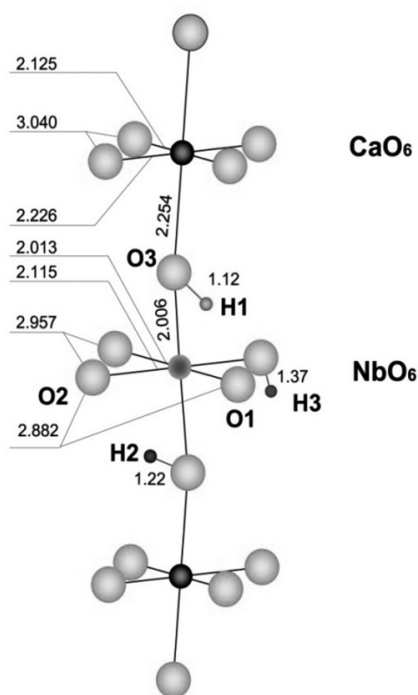


Рис. 3. Фрагмент структуры образца  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot 0,96\text{H}_2\text{O}$ ; показаны основные межатомные расстояния ( $\text{\AA}$ ) в октаэдрах  $\text{NbO}_6$  и  $\text{CaO}_6$  и позиции протонов H1, H2, H3

которые имеют примерно одинаковое заполнение (табл. 4).

Исходя из данных по коэффициентам заполнения, можно заключить, что наблюдается хорошая корреляция с результатами энергодисперсионного рентгеновского микроанализа по количественному составу фазы. Общая формула может быть записана как  $\text{H}_{1,86}\text{Ba}_4\text{Ca}_{1,82}\text{Nb}_2\text{O}_4\text{O}_{4,3,62}$  или, выделяя гидроксогруппу,  $\text{Ba}_4\text{Ca}_{1,82}(\text{OH})_{1,86}\text{Nb}_2\text{O}_{7,14}$ .

Таблица 4

Межатомные расстояния ( $\text{\AA}$ ) в структуре  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot 0,96\text{H}_2\text{O}$

полиэдр	M–O1	M–O2	M–O3
$\text{CaO}_6$	2,226 (×2)	2,124 (×2)	2,254 (×2)
$\text{NbO}_6$	2,012(×2)	2,115(×2)	2,006 (×2)
$\text{BaO}_{12}$	3,068	2,941	3,098
	3,109	3,164	2,899
	2,885	2,861	2,798
	2,945	3,032	3,203
<b>d O–H</b>			
O3–H1	1,125		
O3–H2	1,219		
O2–H3	1,371		

Процессы гидратации изучались методом термогравиметрии при варьировании температуры и парциального давления паров воды в газовой фазе  $p\text{H}_2\text{O}$  (рис. 4, 5).

На ТГ-кривых (рис. 4) наблюдается резкое изменение массы образца при температуре 400–450 °С, в результате которого удалялось основное количество воды (0,65 моль), далее происходило монотонное изменение массы до 700 °С.

Масс-спектр, характеризующий выделение воды, для предельно гидратированного состава  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \times 0,96\text{H}_2\text{O}$ , представлен пиком в области температур 250–550 °С, его сложный вид свидетельствует о наложении нескольких сигналов, причем хорошо прослеживается наличие трех перекрывающихся эффектов. Масс-спектр выделения воды частично гидратированного образца  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  демонстрирует перераспределение интенсивности пиков, в первую очередь наблюдается уменьшение интенсивности низкотемпературного пика выделения воды.

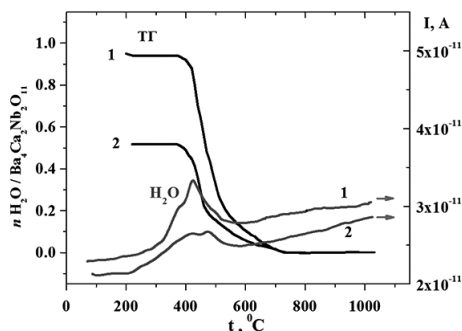


Рис. 4. ТГ-кривые и масс-спектр (ионный ток) выделения воды в (1)  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \times 0,95\text{H}_2\text{O}$  и (2)  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot 0,50\text{H}_2\text{O}$  (частичная гидратация)

То есть кристаллографическая неэквивалентность  $\text{OH}^-$ -групп проявляется в их различной термической стойкости. Изолированные  $\text{OH}^-$ -группы, то есть удаленные от соседних атомов кислорода на расстояния, сопоставимые с размерами октаэдра, являются наиболее термически стойкими, и это обстоятельство отражает наибольшую прочность связи  $\text{O}-\text{H}$ .

Зависимости концентрации протонов от парциального давления паров воды представлены на рис. 5. Как можно видеть, в области исследованных температур 300–500 °С и  $p\text{H}_2\text{O} = 3 \cdot 10^{-5} \div 2 \cdot 10^{-2}$  атм наблюдается увеличение концентрации протонов с увеличением  $p\text{H}_2\text{O}$ , зависимости в логарифмических координатах характеризуются линейной функцией с наклоном 1/3.

Для описания процесса диссоциативного растворения паров воды в матрице сложного оксида нами использован квазихимический подход, который позволяет наглядно продемонстрировать зависимость концентрации протонных дефектов от влажности атмосферы. Квазихимическое

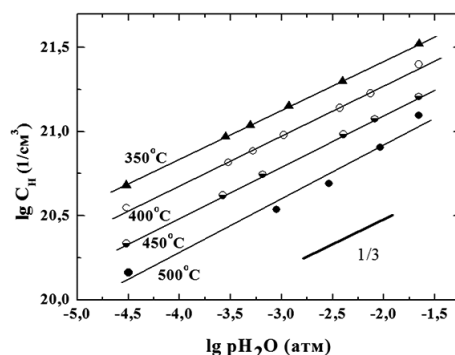
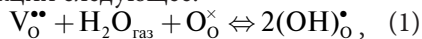


Рис. 5. Зависимость концентрации протонных дефектов в структуре  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \times n\text{H}_2\text{O}$  от парциального давления паров воды



описание процессов поглощения воды достаточно подробно описано для перовскитоподобных фаз, в которых вакансии кислорода задаются акцепторным допированием. В рамках этих представлений, образование протонных дефектов рассматривается как появление протона, локализованного на ионе кислорода, поэтому его представляют как частицу  $\text{OH}^-$ , занимающую анионный узел –  $(\text{OH})_{\text{O}}^\bullet$ . Соответствующее уравнение квазихимической реакции следующее:

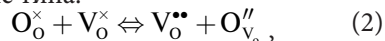


где  $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  – вакансии кислорода,  $\text{O}_{\text{O}}^\times$  – атом кислорода в регулярной позиции,  $(\text{OH})_{\text{O}}^\bullet$  – гидроксильная группа в подрешетке кислорода с эффективным положительным зарядом.

Соответственно, концентрация протонных дефектов в структуре оксида возрастает с увеличением парциального давления паров воды как  $[\text{OH}_{\text{O}}^\bullet] \propto p\text{H}_2\text{O}^{1/2}$  ( $T = \text{const}$ ), где  $[\text{OH}_{\text{O}}^\bullet]$  – концентрация дефекта. Обычно экспериментально наблюдаемая функциональная зависимость  $\lg C_{\text{H}} = f(\lg p\text{H}_2\text{O})$  ( $C_{\text{H}}$  – объемная концентрация протонных дефектов) для акцепторно допированных перовскитов  $\text{ABO}_{3-\delta}$  характеризуется наклоном  $d\lg C_{\text{H}}/d\lg p\text{H}_2\text{O} \approx 1/2$  [8].

Для фаз со структурным разупорядочением вакансии кислорода следует рассматривать как нейтральные дефекты (незанятые кислородные позиции), поэтому процесс внедрения воды следует описывать иначе. Однако появление нейтральных дефектов в квазихимических реакциях создает неопределенность, поскольку концентрация такого нейтрального дефекта не может быть внесена в условие элек-

тронейтральности (УЭН), и поэтому нельзя установить ее функциональную связь с концентрациями других дефектов. Чтобы избежать такой ситуации обычно предлагается учитывать равновесие типа:



где образование двукратно ионизированной вакансии кислорода происходит в результате миграции решеточного кислорода на место структурной вакансии, при этом атом кислорода формально приобретает эффективный отрицательный заряд, соответствующий заряду атома в межузельной позиции [9]. Таким образом, процесс внедрения воды сводится к уравнению (1).

Экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе по изучению зависимостей для  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  со структурным разупорядочением, показали, что предложенная ранее модель не может описать наблюдаемую зависимость с наклоном  $1/3$ . Поэтому ниже рассмотрены случаи диссоциативного растворения воды в матрице сложного оксида со структурным разупорядочением подрешетки кислорода.

Если рассматривать процесс внедрения воды с участием вакансии кислорода как нейтрального дефекта, то можно предположить, что кислород от молекулы воды встраивается на место структурной вакансии, а протоны размещаются на регулярных узлах кислорода:



Условие электронейтральности (УЭН) можно записать как:  $2[\text{O}_{\text{V}_0}^{\prime\prime}] = [\text{OH}_{\text{O}}^\bullet]$ . Электронные дефекты исключены из УЭН, так как рассматриваются условия доминиру-

вания атомного разупорядочения. Кроме того, существует дополнительная связь между концентрациями дефектов и нейтральными вакансиями кислорода. Если предположить, что изначально в сложном оксиде объемная концентрация вакансий кислорода характеризовалась некоторой постоянной величиной  $A$ , то при внедрении воды она уменьшается как  $A - [\text{O}_{\text{V}_\text{O}}''] = [\text{V}_\text{O}^\times]$ .

Константа равновесия реакции (3) запишется следующим образом:

$$K = \frac{[\text{OH}_\text{O}']^2 \cdot [\text{O}_{\text{V}_\text{O}}'']}{p\text{H}_2\text{O} \cdot [\text{V}_\text{O}^\times]} = \frac{[\text{OH}_\text{O}']^2 \cdot [\text{O}_{\text{V}_\text{O}}'']}{p\text{H}_2\text{O} \cdot (A - [\text{O}_{\text{V}_\text{O}}''])} \quad (4)$$

Для анализа зависимости концентрации дефектов при вариации  $p\text{H}_2\text{O}$  ( $T = \text{const}$ ) рассмотрим условия аппроксимации, соответствующие трем возможным случаям.

1) Низкие  $p\text{H}_2\text{O}$   
 $[\text{V}_\text{O}^\times] \approx A; \gg [\text{O}_{\text{V}_\text{O}}''], [\text{OH}_\text{O}']$ .

2) Средние  $p\text{H}_2\text{O}$   
 $2 [\text{O}_{\text{V}_\text{O}}''] = [\text{OH}_\text{O}'] \gg [\text{V}_\text{O}^\times]$ .

Так как  $< A$ , то концентрации дефектов

$$[\text{O}_{\text{V}_\text{O}}''] < A, = (2AK)^{1/3} \cdot (p\text{H}_2\text{O})^{1/3}$$

$$[\text{OH}_\text{O}'] = (AK/4)^{1/3} \cdot (p\text{H}_2\text{O})^{1/3}$$

$$[\text{V}_\text{O}^\times] = A - (AK/4)^{1/3} \cdot (p\text{H}_2\text{O})^{1/3}.$$

То есть концентрации доминирующих дефектов будут пропорциональны  $p\text{H}_2\text{O}^{1/3}$ .

3) Высокие  $p\text{H}_2\text{O}$ .

В случае полного заполнения вакансий кислорода в результате внедрения воды имеем:  $2 [\text{O}_{\text{V}_\text{O}}''] = [\text{OH}_\text{O}'] = 2A, \gg [\text{V}_\text{O}^\times]$ . То есть концентрации доминирующих дефектов не зависят от  $p\text{H}_2\text{O}$ .

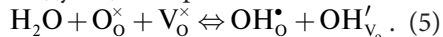
На рис. 6, а представлены зависимости концентрации дефектов от  $p\text{H}_2\text{O}$  в логарифмических координатах.

Таким образом, можно ожидать, что в невысоких температурах кон-

центрация протонных дефектов будет возрастать с увеличением  $p\text{H}_2\text{O}$  и в логарифмических координатах иметь наклон 1/3. В экспериментах по изучению проводимости как функции  $p\text{H}_2\text{O}$ , дополнительно учитывая, что подвижность протонов значительно превышает подвижность вакансий кислорода, в простейшем случае также следует ожидать увеличение общей проводимости как функции  $p\text{H}_2\text{O}^{1/3}$ .

Представленные расчеты для модели структурных вакансий кислорода демонстрируют отличие от случая внедрения воды в сложные оксиды с примесным разупорядочением.

Следует сказать, что уравнение (3), описывающее процесс внедрения воды в структурно-разупорядоченные сложные оксиды, не единственное. Появление кислорода на месте структурной вакансии, как дефекта с отрицательным зарядом  $\text{O}_{\text{V}_\text{O}}''$ , создает предпосылки преимущественной локализации протона на этом кислороде. Поэтому в рамках квазихимического формализма данный процесс запишется следующим образом:



Как видно, происходит образование двух типов протонных дефектов с разными зарядами: локализация протона на кислороде, стоящем в регулярной позиции, приводит к появлению дефекта, а на кислороде, пришедшем от молекулы воды, – к появлению. Кажущееся противоречие, связанное с появлением протонных дефектов противоположного знака, возникает потому, что в квазихимическом описании дефекту приписывается эффективный заряд, определяющийся как разностное значение по отношению



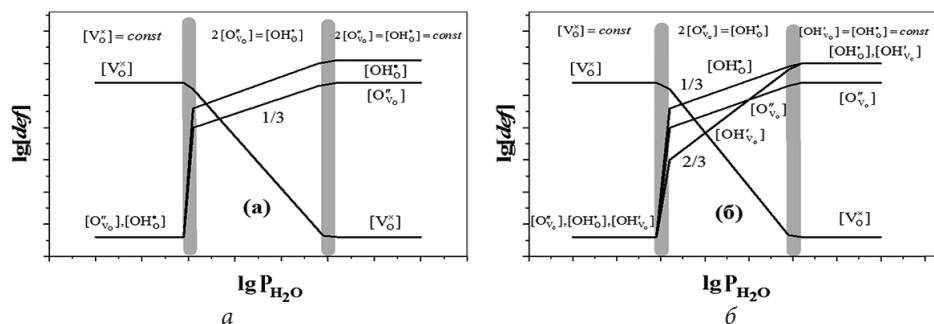
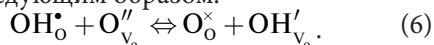


Рис. 6. Зависимости концентрации дефектов от  $pH_2O$  (двойные логарифмические координаты) для моделей дефектообразования по уравнениям (3) и (5)

к заряду соответствующего структурного элемента в идеальной решетке, которое принимают за нуль. Данная запись означает, что положение протонов энергетически различно.

Возможность протекания реакции протонного обмена между решеточными ионами кислорода и ионами кислорода, занявшими структурные вакансии, может быть представлена следующим образом:



Запишем константы равновесия для реакций (5) и (6):

$$K = \frac{[OH_o^*] \cdot [OH_{V_o}']}{pH_2O \cdot [V_o^x]} = \frac{[OH_o^*]^2 \cdot [O_{V_o}'']}{pH_2O \cdot (A - [O_{V_o}''])} \quad (7)$$

Условие электронейтральности запишется как:  $2[O_{V_o}''] + [OH_{V_o}'] = [OH_o^*]$ .

Дополнительная связь между концентрациями дефектов и структурными вакансиями кислорода может быть представлена в виде:  $[V_o^x] = A - ([O_{V_o}''] + 1/2[OH_{V_o}'])$ .

Условия аппроксимации будут представлены тремя возможными случаями ( $pH_2O = \text{var}$ ,  $T = \text{const}$ ).

- 1) Низкие  $pH_2O$   
 $[V_o^x] \approx A \gg [O_{V_o}''], [OH_o^*], [OH_{V_o}']$ .
- 2) Средние  $pH_2O$   
 $2[O_{V_o}''] = [OH_o^*] \gg [OH_{V_o}']$

$$\begin{aligned} [OH_o^*] &\sim (pH_2O)^{1/3} \\ [O_{V_o}''] &\sim (pH_2O)^{1/3} \\ [OH_{V_o}'] &\sim (pH_2O)^{2/3} \end{aligned}$$

3) Высокие  $pH_2O$ . В случае полного заполнения вакансий кислорода в результате внедрения воды имеем,  $[OH_{V_o}'] = [OH_o^*] \approx 2A$ . То есть концентрация доминирующих дефектов не зависит от  $pH_2O$ . Концентрация  $[V_o^x]$  мала, а  $[O_{V_o}''] \approx A$ . На рис. 6, б представлены расчетные зависимости в логарифмических координатах.

Сравнивая представленные диаграммы, видно, что в общем случае оба подхода дают схожую ситуацию: основной массив экспериментальных данных зависимости концентрации протонных дефектов от  $pH_2O$  в логарифмических координатах будет описываться наклоном 1/3 с постепенным выходом на плато в области высоких парциальных давлений паров воды.

Таким образом, различия в квазихимических подходах описания кислородных вакансий определяет формально различную функциональную зависимость концентрации образующихся протонных дефектов от  $pH_2O$ . В случае двукратно ионизированных вакансий кислорода  $V_o^{2\bullet}$ , когда про-

цесс взаимодействия с водой сводится к квазихимическому уравнению (1), концентрация протонных дефектов в структуре оксида возрастает с увеличением активности паров воды по закону  $[\text{OH}_\bullet^\circ] \propto p\text{H}_2\text{O}^{1/2}$ . Для фаз с ней-

тральными дефектами концентрация протонов пропорциональна  $p\text{H}_2\text{O}^{1/3}$ .

Авторы выражают благодарность к. ф.-м. н. Владимиру Ивановичу Воронину (ИФМ УрО РАН) за помощь при обработке данных по структурному анализу.

1. Norby T. Ceramic proton and mixed proton-electron conductors in membranes for energy conversion applications. *J. of Chem. Eng. of Japan*. 2007;40:1166–1171.
2. Reijers R., Haije W. *Literature review on high temperature proton conducting materials*. Energy research Centre of the Netherlands. 2008. ECN-E-08-091.
3. Phair J. W., S. Badwal P. S. Review of proton conductors for hydrogen separation. *Ionics*. 2006;12:103–115.
4. Kreuer K. D. Proton-conducting oxides. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2003;33:333–359.
5. Animitsa I. in *Perovskites: Structure, Properties and Uses*. Ed. Maxim Borowski, Nova Science Publishers. Inc. New York, 2010. P. 501–524.
6. Rodriguez-Carvajal J. Recent Developments of the Program FULLPROF. *Commission on Powder Diffraction, (IUCr). Newsletter*. 2001;26:12–19.
7. Animitsa I., Neiman A., Kochetova N., Melekh B., Sharafutdinov A. Proton and Oxygen-ion conductivity of  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ . *Solid State Ionics*. 2003;162–163:63–71.
8. Пальгуев С. Ф. Высокотемпературные протонные твердые электролиты. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 82 с.
9. Smyth D. M. Defects and order in perovskite-related oxides. *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1985;5:329–357.